

D4

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/02295 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 31/10,
31/08, B01J 20/20

(74) Anwalt: PÖHLAU, Claus; Louis, Pöhlau, Lohrentz &
Segeth, Postfach 30 55, 90014 Nürnberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/02209

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Juli 2000 (01.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 30 732.6 5. Juli 1999 (05.07.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): HELSA-WERKE HELMUT SANDLER
GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bayreuther Strasse 11,
D-95482 Gefrees (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HESCHEL, Wolf-
gang [DE/DE]; Anton-Günther-Strasse 36, 09599
Freiberg (DE). MÜLLER, Dirk [DE/DE]; Dok-
tor-Rudolf-Friedrichs-Strasse 33, 08141 Reinsdorf
(DE). KEIBEL, Thorsten [DE/DE]; Gottersdorf 14,
95213 Münchberg (DE). KOLINKE, Marlen [DE/DE];
Ziolkowskistrasse 16, 09599 Freiberg (DE).

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE CONTROLLED PRODUCTION OF SPHERICAL ACTIVATED CARBON

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GESTEUERTEN HERSTELLUNG VON KUGELAKTIVKOHLE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing spherical activated carbon from divinyl-benzene or styrene-divinyl-benzene polymer-based polymers in gel or macroporous form, by sulfonating the polymer with sulfuric acid and stirring the reaction material at a sulfonating temperature of 200 to 250 °C, for 20 to 90 minutes. The ratio H₂SO₄:polymer, calculated as pure substances, is 1.4:1 to 3:1 at the beginning of the sulfonation. The heating rate until the sulfonating temperature is reached is 5 to 20 K/min. The sulfonated polymer is then cooled to a temperature of < 50 °C and pyrolysed by heating the product to a temperature of 250 °C with a heating rate of 5 to 15 K/min. The temperature is maintained at 250 °C for 30 minutes. The product is then further heated to 330 °C with a heating rate of 2 to 10 K/min, and subsequently to a temperature of 750 to 900 °C with a heating rate of 50 K/min. The product is maintained at the maximum temperature for 5 to 10 minutes.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von Kugelaktivkohle aus gelförmigen oder makroporösen Polymeren auf der Basis von Divinylbenzol- oder Styrol-Divinylbenzol-Polymeren durch Sulfonierung des Polymers mit Schwefelsäure unter Agitation des Reaktionsguts bei einer Sulfonierungstemperatur von 200 bis 250 °C für eine Dauer von 20 bis 90 Minuten, wobei das als reine Stoffe berechnete Verhältnis von H₂SO₄:Polymer zu Beginn der Sulfonierung im Bereich von 1,4:1 bis 3:1 liegt und die Aufheizrate bis zum Erreichen der Sulfonierungstemperatur im Bereich von 5 bis 20 K/Min. liegt und Abkühlen des sulfonierten Polymers auf eine Temperatur von < 50 °C und Pyrolysieren des sulfonierten Polymers durch Aufheizen des Produkts auf eine Temperatur von 250 °C mit einer Aufheizrate von 5 bis 15 K/Min. und 30 Min. Halten bei 250 °C, weiteres Aufheizen bis auf 330 °C mit einer Aufheizrate von 2 bis 10 K/Min. und anschließendem weiteren Aufheizen bis zu einer Temperatur von 750 bis 900 °C mit einer Aufheizrate von 50 K/Min. und Halten auf der maximal erreichten Temperatur für 5 bis 10 Minuten.

BEST AVAILABLE COPY

Verfahren zur gesteuerten Herstellung von Kugelaktivkohle

Die vorliegende Erfindung betrifft die gesteuerte Herstellung von Kugelaktivkohle, insbesondere die gesteuerte Herstellung von Kugelaktivkohle aus gelförmigen oder makroporösen Polymeren.

Aufgrund der vergleichsweise großen Oberfläche von Aktivkohle und der daraus resultierenden großen Adsorptionskapazität, wird Aktivkohle seit langer Zeit in den verschiedenen Bereichen für Reinigungsaufgaben eingesetzt. Aktivkohle findet dabei auf vielen unterschiedlichen Gebieten Einsatz, wie der Reinigung von Rauchgasen oder der Reinigung von Flüssigkeiten, wobei die Aktivkohle im letztgenannten Fall häufig auch als Filtrationshilfsmittel eingesetzt wird.

In jüngerer Zeit werden immer mehr Aktivkohlen mit besonderen, maßgeschneiderten Eigenschaften gefordert. Dies gilt insbesondere auf dem Gebiet der Kfz-Innenraumluftfilter, die ein hohes Adsorptionsvermögen bei oftmals sehr geringen Abmessungen zeigen sollen. Weiterhin sind Spezialfilter zu nennen, die für ganz besondere Einsatzzwecke geschaffen und zum Teil nur für die Adsorption eines bestimmten Stoffes vorgesehen sind.

Haupteinsatzgebiet für die Verwendung kohlenstoffhaltiger Adsorbentien ist seit Jahrzehnten die Luft- und Gasreinigung sowie die Gastrennung. Derartige Adsorptionsmittel haben aufgrund zahlreicher Variationen ein breites Einsatzspektrum. Außer der herkömmlichen Nutzung von Aktivkohle im Schüttbett oder in der Wirbelschicht haben sich in den letzten 20 Jahren Filtersysteme auf dem Markt etabliert, bei denen die Adsorbentien auf textile Träger, auf PU-

5 Schaum, Metall oder ähnlichem aufgebracht sind. Anwendungen in
Schutzanzügen oder als Aktivkohlefilter für die Fahrgastzelle in Fahrzeugen sind in
den letzten Jahren entstanden.

10 ABC-Schutzanzüge bestehen dabei im wesentlichen aus einem textilen Oberstoff,
der mit einem Aktivkohlefiltermaterial verbunden wird. Als Filter kommen
kugelförmige Adsorbenzien in Frage, die als Monoschicht auf einem textilen Träger
fixiert sind. Pulveraktivkohle auf feinporigem Polyurethanschaum oder reine
Aktivkohlegewebe finden ebenfalls Verwendung. Diese Materialien, bei denen es
15 sich zumindest teilweise um Verbundmaterialien handelt, werden zu
entsprechenden Anzügen konfektioniert, die im Einsatzfall als Schutzkleidung über
die permanent getragene Kleidung gezogen werden. Außer derartigen
Schutzbekleidungen sind auch einlagige Filterverbunde bekannt, die als
Unterbekleidung im Anzug tragbar sind.

20 Das Einsatzgebiet für Filtersysteme in Kraftfahrzeugen zum Schutz der Fahrgäste
vor schädlichen Emissionen und zur Komfortverbesserung hat in den vergangenen
Jahren eine dynamische Entwicklung durchlaufen, so daß auf dem europäischen
Markt heute ca. 80 % aller Nutzfahrzeuge mit einem Partikelfilter ausgerüstet sind.

25 Hierbei finden zunehmend sogenannte Kombinationsfilter Einsatz, die aus einem
Verbund von textilem Partikelfilter und Aktivkohlemedium bestehen. Weil, wie
bereits erwähnt, das Bauvolumen häufig sehr stark begrenzt ist, ergeben sich zum
Teil extreme Anforderungen hinsichtlich Strömungswiderstand,
Partikelabscheideleistung und Adsorptionsvermögen.

30 Das Aktivkohlevolumen der Kombinationsfilter und die daraus resultierende
Adsorptionskapazität ist relativ gering. Das Porengefüge der Aktivkohle ist jedoch
so beschaffen, daß auch im niedrigen Partialdruckbereich (< 100 ppm) eine gute
Adsorptionskinetik gegeben ist. Kombinationsfilter können daher hervorragend für
35 die Reduzierung von kurzzeitigen Konzentrationsspitzen verwendet werden, d.h.

5 für die Glättung. Eine wesentliche Komfortverbesserung wird erreicht, indem geruchsintensive Komponenten des Zuluftstroms unter den Geruchsschwellenwert gesenkt werden. Als Leitsubstanzen zur Bestimmung derartiger Aktivkohle- bzw. Filtereigenschaften werden n-Butan, Toluol, Schwefeldioxid und Stickoxid verwendet.

10 Bereits heute finden in verschiedenen Fahrzeugtypen der gehobenen Mittel- und der Oberklasse sogenannte Aktivkohlematrixfilter Einsatz, die über ein wesentlich höheres Aktivkohlevolumen verfügen. Diese sogenannten "extended bed"-Filter besitzen eine zu klassischen Schüttbettfiltern vergleichbare

15 Adsorptionscharakteristik, jedoch mit stark reduziertem Strömungswiderstand. Dieser Effekt wird erreicht, indem auf den Trägerwänden eines offenporigen Polyurethanschaums Aktivkohle fixiert wird. Wenn eine Kugelgleichkornschüttung im Sinne einer Zufallspackung über ein Aktivkohlevolumen von ca. 62,5 % und ein sich daraus ergebendes Lückenvolumen von 37,5 % verfügt, ergeben sich für
20 Matrixfilter Werte von 35 bis 40 %. Es ist daher offensichtlich, daß zum Erreichen der Schüttbettadsorptionscharakteristik (kein Sofortdurchbruch und lange Durchbruchzeit mit anschließend steilem Anstieg der Durchbruchskurve) eine gezielte Auswahl der Aktivkohle vorgenommen werden muß.

25 Aufgrund der gestiegenen Anforderungen an die Eigenschaften derartiger Aktivkohlen ist verständlich, daß derartige Aktivkohlen nicht mehr mit den herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von Aktivkohle auf einfache Weise herstellbar sind. Im Stand der Technik gibt es seit geraumer Zeit vereinzelte Versuche zur gezielten und gegebenenfalls gesteuerten Herstellung von
30 Aktivkohlen.

In diesem Zusammenhang ist z.B. die EP 0 326 271 B1 zu nennen, aus der die Herstellung von Aktivkohle, insbesondere aus Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren bekannt ist. Bei dem offenbarten Verfahren wird das Copolymer zuerst mit einem
35 großen Überschuß an rauchender Schwefelsäure oder Oleum für einen längeren

5 Zeitraum behandelt. Nach erfolgter Sulfonierung wird das polysulfonierte Copolymer zur Entfernung von überschüssiger Säure aufwendig gewaschen und nachfolgend getrocknet. Dieses Verfahren ist aufgrund des hohen Schwefelsäureeinsatzes und des energetisch aufwendigen Trocknungsschritts sowie im Hinblick auf die entstehenden Prozeßabwässer äußerst unwirtschaftlich.

10 Aus der WO 96/21616 ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit 5 bis 50 Gew.% Schwefelsäure bei einer Temperatur bis zu 750 °C verschwelt bzw. pyrolysiert wird. Aufgrund der bereits für eine Monosulfonierung der aromatischen Kerne unzureichenden Schwefelsäuremenge erfolgt ein
15 vergleichsweise hoher Masseverlust während der Pyrolyse. Auch dieses Verfahren ist aufgrund des genannten Masseverlusts nicht wirtschaftlich durchzuführen.

Aus der DE 197 52 593.8, die auf denselben Anmelder wie die vorliegende Erfindung zurückgeht, ist bereits ein Verfahren zur Herstellung von Aktivkohle aus
20 Polymeren mit aromatischen Kernen bekannt, bei dem das eingesetzte Polymer mit konzentrierter Schwefelsäure sulfoniert, abfiltriert, pyrolysiert und aktiviert wird. Obwohl die vorgenannte Patentanmeldung bereits einen erheblichen Fortschritt gegenüber den zuvor genannten Druckschriften darstellt, weil das offenbarte Verfahren eine Steuerung der Aktivkohleeigenschaften, insbesondere der
25 Porengröße und Porengrößenverteilung, durch Veränderung der einzelnen Verfahrensparameter ermöglicht, besteht weiterhin Bedarf an weiteren maßgeschneiderten Aktivkohlen mit ganz individuellen Eigenschaften und auch an der Verbreiterung der Rohstoffbasis.

30 Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung zumindest ein weiteres Verfahren zur gesteuerten Herstellung von Aktivkohle anzugeben, das wenigstens einen Teil der aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeidet.

Diese Aufgabe wird vorliegend durch ein Verfahren mit den Verfahrensschritten
35 des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen dieses Verfahrens sind

5 Gegenstand der Unteransprüche.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht zusätzlich zum Einsatz von Styrol-Divinylbenzol-Polymeren vorteilhafterweise den Einsatz von Divinylbenzol-Polymeren zur Herstellung von Aktivkohle, wodurch hinsichtlich des
10 Ausgangsmaterials für die Herstellung spezieller Aktivkohlen die Basis verbreitert wird und auch Aktivkohlen mit veränderten Eigenschaften erhalten werden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Straffung des Gesamtverfahrens, wobei insbesondere auch eine Aktivierung nur bei einer
15 besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgesehen ist.

Die Sulfonierung des Ausgangspolymers ist in Bezug auf die Eigenschaften des Endprodukts, d.h. der Anzahl und Verteilung der Poren in der Aktivkohle nach ihrer Größe sowie in Bezug auf das gesamte Porenvolumen von besonderer
20 Bedeutung. Hierbei beruht die vorliegende Erfindung zum Teil auf der Erkenntnis, daß ein hoher Schwefelgehalt im Koksgerüst besonders vorteilhaft ist.

Es ist allgemein bekannt, daß die Sulfonierung von Polymeren zu unschmelzbaren Produkten führt. Überraschend wurde jedoch weiterhin herausgefunden, daß eine
25 Erhöhung des Schwefelgehalts besondere Vorteile hinsichtlich der erhältlichen Porenstruktur zur Folge hat. Der in dem Koksgerüst enthaltene Schwefel wird nämlich bei der Pyrolyse und/oder der gegebenenfalls stattfindenden Aktivierung aus dem Koksgerüst herausgelöst und bildet "Fehlstellen" in der Form von Mikroporen. Der in Form von Sulfon- oder Schwefelsäuregruppen in das
30 Ausgangspolymer eingebrachte Schwefel ist somit von wesentlicher Bedeutung für die relevanten Merkmale des Endprodukts.

Für den Mechanismus wird derzeit davon ausgegangen, daß die Sulfonierung bereits bei relativ niedrigen Temperaturen beginnt, wobei bei Temperaturen bis
35 etwa 200 °C fast ausschließlich die Bildung von Sulfonsäuregruppen durch

5 elektrophile Substitution an den im Polymer enthaltenen aromatischen Kernen erfolgt. Bei Temperaturen über 200 °C erfolgt dann bevorzugt die Bildung von Sulfongruppen, was einer Vernetzung eines bereits durch eine Sulfonsäuregruppe substituierten aromatischen Kerns mit einem weiteren aromatischen Kern über dieselbe Sulfogruppe unter Abspaltung von Wasser entspricht.

10

Bei einer weiteren Temperaturerhöhung, die grundsätzlich möglich ist, tritt die Wirkung von heißer Schwefelsäure als Oxidationsmittel immer stärker in den Vordergrund, weshalb eine Temperaturerhöhung auf über 300 °C eine stark verminderte Ausbeute an sulfoniertem Produkt zur Folge hat.

15

Eine besondere Verfahrensmaßnahme im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist die Durchführung der Sulfonierung des Polymers mit Schwefelsäure unter Agitation des Reaktionsguts. Hierbei ist festzustellen, daß eine stationäre Sulfonierung nur zu einem Sinterprodukt führt, das für keines der angestrebten Einsatzgebiete
20 verwendbar ist. Erst, wenn eine ausreichende Durchmischung des Reaktionsguts erfolgt, wird ein rieselfähiges Sulfonierungsprodukt erhalten.

25

Selbstverständlich spielt auch das Aufheizregime bei der Sulfonierung eine entscheidende Rolle, wobei die Produktqualitäten auch durch diesen Faktor beeinflussbar sind. Es ist daher erforderlich eine Aufheizrate im Bereich von 5 bis 20 Kelvin zu wählen, um das Reaktionsgut auf Sulfonierungstemperatur zu bringen. Bei einer Aufheizrate unter 5 K./Min. verlängert sich der
Verfahrensabschnitt des Aufheizens und der Sulfonierung unnötig. Bei einer Aufheizrate von mehr als 20 K./Min. kann es durchaus zu lokalen Überhitzungen
30 kommen, die negative Einflüsse auf das Endprodukt haben, da hierdurch insbesondere die Sinterneigung des Ausgangspolymers vergrößert wird.

35

Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung des Endprodukts liegt in der Variation des Verhältnisses von H₂SO₄ zu eingesetztem Polymer. Dieses Verhältnis, berechnet als Verhältnis der reinen Stoffe, beträgt erfindungsgemäß 1,4:1 bis 3:1.

- 5 Die als Sulfonierungsmittel eingesetzte Schwefelsäure liegt somit grundsätzlich im Überschuß vor, wobei es möglich war eine Beschränkung auf den maximal dreifachen Überschuß zu erzielen. Hierdurch wird der übermäßige Einsatz an Schwefelsäure beschränkt, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens weiter erhöht.
- 10 Nach Abschluß der Sulfonierung mit Schwefelsäure läßt man das Reaktionsgut auf eine Temperatur von $< 50^{\circ}\text{C}$ abkühlen. Nachfolgend wird das sulfonierte Polymer durch Aufheizen des Produkts auf eine Temperatur von 250°C mit einer Aufheizrate von 5 bis 15 K./Min. und 30 Min. Halten bei 250°C , weiteres Aufheizen bis auf 330°C mit einer Aufheizrate von 2 bis 10 K/Min. und anschließendem
- 15 weiteren Aufheizen bis zu einer Temperatur von 750 bis 900°C mit einer Aufheizrate von 30 bis 50 K/Min. und Halten auf der maximal erreichten Temperatur für 5 bis 10 Minuten pyrolysiert.

- Gewöhnlich wird bei der Sulfonierung so verfahren, daß Schwefelsäure und
- 20 Polymer gemeinsam in einem Reaktionsbehälter vorgelegt und dann auf Sulfonierungstemperatur aufgeheizt werden. In einer besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird jedoch die Schwefelsäure zunächst vorgelegt und auf Sulfonierungstemperatur aufgeheizt. Im Anschluß daran wird das zu sulfonierende Polymer zugegeben. Da die Temperatur im Reaktionsgefäß durch
- 25 den Polymereintrag absinkt, wird erneut bis zum Erreichen der Sulfonierungstemperatur im Reaktionsgefäß aufgeheizt, wobei die Aufheizrate ebenfalls im Bereich von 5 bis 20 K/Min. liegt.

- Die Sulfonierung wird bevorzugt für 20 bis 40 Minuten durchgeführt, wobei in einer
- 30 besonderen Verfahrensvariante die Sulfonierung unter Unterdruck erfolgt. Der Unterdruck im Reaktionsgefäß ist dabei so bemessen, daß die Druckdifferenz zur Umgebung etwa 50 bis 550 mbar beträgt.

- Insbesondere durch Anlegen von Unterdruck läßt sich die Reaktionszeit
- 35 vorteilhafterweise auf 20 bis 40 Minuten beschränken, da bei der Sulfonierung als

- 5 Reaktionsprodukt gebildetes Wasser aus dem Gleichgewicht entfernt und somit die weitere Sulfonierung begünstigt wird.

Überraschenderweise ist bei der Sulfonierung von gelförmigen oder makroporösen Polymeren auch ein Einsatz von verdünnter Schwefelsäure als Sulfonierungsmittel
10 möglich. Grundsätzlich ist es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren daher möglich Schwefelsäure mit einer Konzentration von etwa 54 bis 96 Gew.-% H_2SO_4 als Sulfonierungsmittel einzusetzen. Beim Einsatz von verdünnter Schwefelsäure als Sulfonierungsmittel ist eine Verfahrensführung in Kombination mit der Durchführung der Sulfonierung unter vermindertem Druck besonders bevorzugt.

15 Von besonderer Bedeutung zum Erhalt eines nicht-gesinterten und rieselfähigen Produkts ist bei der Sulfonierung ferner, daß das Reaktionsgut ausreichend bewegt und durchmischt wird, weil andernfalls, möglicherweise aufgrund lokaler Überhitzungen, die Sinterneigung des Ausgangspolymers deutlich zunimmt. Es ist
20 dabei besonders bevorzugt, wenn das Reaktionsgut durch Rotation des Reaktionsbehälters bewegt wird. Gegenüber der Verwendung eines mit einer Röhreinrichtung versehenen starren Reaktionsbehälters ist die Durchführung der Sulfonierung in einem rotierenden Reaktionsbehälter dahingehend vorteilhaft, daß die Rieselfähigkeit des Sulfonierungsprodukts besser gewahrt bleibt. Als Grund
25 hierfür wird angenommen, daß die mechanische und unter Umständen auch thermische Belastung des Ausgangspolymers in einem rotierenden Reaktionsgefäß geringer ist.

Die Pyrolyse in Verfahrensschritt b) erfolgt im allgemeinen unter einer
30 Stickstoffatmosphäre. In einer besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Pyrolyse in einer aus Stickstoff und Wasserdampf zusammengesetzten Atmosphäre, die in einer weiteren Fortbildung zusätzlich noch Kohlendioxid enthält. Je nach vorheriger Verfahrensführung bei der Sulfonierung, d.h. z.B., wenn die Sulfonierung unter normalem Druck durchgeführt wurde, muß
35 der Wasseranteil der Pyrolyseatmosphäre nicht unbedingt von außen zudosiert

5 werden sondern wird durch den Wassergehalt des sulfonierten Polymers mit eingebracht. Selbstverständlich ist aber auch eine Zudosierung von Wasserdampf in die Pyrolyseatmosphäre möglich.

10 Dadurch, daß die Pyrolyseatmosphäre neben Stickstoff noch Wasserstoff und/oder Kohlendioxid enthält, kann vorteilhafterweise auf eine besondere Aktivierung verzichtet werden. Hierdurch ist eine Verfahrensverkürzung und besonders eine hohe Energieeinsparung möglich. Andererseits ist durch eine weitere Aktivierung eine zusätzliche Anpassung der Adsorptionseigenschaften der hergestellten Kugelaktivkohle an die voraussichtlichen Anforderungen des Einsatzgebietes
15 möglich.

Die Zusammensetzung der Aktivierungsatmosphäre oder spezielle Aktivierungsverfahren, wie z. B. Imprägnierungen mit Salzlösungen, sind dem Fachmann grundsätzlich geläufig und werden je nach Anforderung gewählt.

20 Zur weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung dienen die nachfolgenden Ausführungsbeispiele, aus denen auch weitere Vorteile der Erfindung ersichtlich werden.

25 Beispiele

Makroporöses und gelförmiges Polymer als Ausgangsmaterial für die Sulfonierung

Für die Sulfonierversuche wurden ein makroporöses Polymer eingesetzt, im
30 Handel z.B. unter der Bezeichnung "LEWATIT" als reines Divinylbenzolpolymer erhältlich, und ein gelförmiges Polymer, im Handel als Styroldivinylbenzolpolymer unter der Bezeichnung "LEWAPOL" mit variierendem Divinylbenzol(DVB)gehalt erhältlich.

35 40 g des Polymers werden mit der entsprechend dem Einsatzverhältnis

- 5 berechneten Menge H_2SO_4 (96 Gew.-%) in ein Reaktionsgefäß von 0,5 l Fassungsvermögen eingebracht und durch Drehen des Reaktionsgefäßes vermischt. Das Reaktionsgefäß rotiert mit 30 Umdrehungen/Min. um seine Längsachse, die mit 30° gegen die Horizontale geneigt ist. Das Reaktionsgefäß wird durch einen feststehenden elektrischen Ofen allseitig beheizt. Durch
10 Einstellen eines bestimmten Aufheizmodus läßt sich das gewünschte Temperaturregime in der Reaktionsmasse realisieren.

Der während der Sulfonierung freigesetzte Reaktionswasserdampf wird über eine Pumpe (z.B. Wasserstrahlpumpe) aus dem Reaktionsgefäß abgeführt.

15

Nach der jeweiligen Sulfonierzeit wird die Heizung abgeschaltet und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, wobei das Reaktionsgefäß weiterhin rotiert.

- 20 Das rieselfähige, sulfonierte Produkt wird anschließend in einer ruhenden Schütttschicht entsprechend den Vorgabewerten in einer N_2 -Atmosphäre verkocht.

Der auf Raumtemperatur abgekühlte Koks wird im Anschluß daran in einer fluidisierten Schicht bis zum gewünschten Abbrand aktiviert. Alternativ kann die

- 25 Aktivierung des sulfonierten Produkts bei der Pyrolyse und ohne Zwischenabkühlung erfolgen.

Ergebnisse

- 30 Bei Verwendung eines makroporösen Polymers werden unter sonst gleichen Bedingungen bei der Sulfonierung, Verkokung und Aktivierung im Vergleich zu einem gelförmigen Polymer mesoporenreiche Aktivate erhalten (Beispiele 3 und 6). Die Porengrößen wurden dabei wie folgt festgelegt:

- 35 Mikroporen: $< 7,6 \text{ nm}$

5

Mesoporen: 7,6 bis 50 nm

Makroporen: > 50 nm.

10 Im übrigen wurde zur Bestimmung der Porenvolumina und sonstiger Meßwerte auf Verfahren zurückgegriffen, wie sie bereits in der DE 197 52 93.8 der Anmelderin offenbart sind.

Über das Masseneinsatzverhältnis Schwefelsäure zu makroporöses Polymer läßt
15 sich zusätzlich Einfluß auf den Makroporenanteil (absolut unprozentual) nehmen (Beispiele 1 bis 4).

Als Vergleichsbeispiel zeigt Beispiel 5, daß ein Masseneinsatzverhältnis von 1:1 eine signifikante Abnahme der Koks- und Aktivatausbeute sowie der
20 volumenbezogenen BET-Oberfläche zur Folge hat.

Die Sulfonierung wird außer durch die Verfahrensbedingungen Aufheizrate, Temperatur und Haltezeit noch vom Reaktortyp und der Art des mechanischen Energieeintrags beeinflusst. Es wurden daher Sulfonierreaktionen in einem
25 feststehenden Reaktionsgefäß ohne mechanische Rührer sowie ein geneigtes, rotierendes Reaktionsgefäß mit und ohne Hubelementen an der Innenwand für entsprechende Versuche eingesetzt.

Bei der erstgenannten Variante wird das Polymer in den feststehenden
30 Reaktionskolben geschüttet und mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure in Kontakt gebracht. Die Reaktionsmischung wird mit einem mechanischen Rührer homogenisiert. Dies gelingt jedoch nur solange die Mischung als Suspension vorliegt. Sobald der Sulfonierprozess einsetzt, d.h. der Flüssigkeitsanteil zurückgeht, kommt die Durchmischung zum Erliegen. Im weiteren Verlauf der
35 Sulfonierung findet keine Produktbewegung mehr statt. Im Verlauf der Sulfonierung

- 5 findet weiterhin eine starke Versinterung statt und es kann kein rieselfähiges Reaktionsprodukt erhalten werden.

Bei der Variante mit dem bewegten Reaktionsgefäß ist dieses etwa unter einem Winkel von 30 bis 45 ° gegen die Horizontale geneigt angeordnet und rotiert um
10 seine Längsachse mit 1 bis 30 Umdrehungen/Min.. An der Innenwand des Reaktionsgefäßes können sich Einbauten befinden, die in der Art von Hubschaufeln die Durchmischung fördern. Hierdurch wird die in einem bestimmten Reaktionsstadium eintretende zeitweise Verfestigung des Reaktionsproduktes, die auch als Kuchenbildung bekannt ist, vermieden und der Wasserdampf wird
15 gleichmäßig aus der abreagierenden Reaktionsmischung abgeführt. Die sich aus dieser Gestaltung des Reaktors ergebenden Vorteile sind zum einen ein rieselfähiges Sulfonierungsprodukt und eine erhebliche Einsparung an Schwefelsäure, da, im Vergleich zum feststehenden Reaktor, eine deutlich geringere Schwefelsäuremenge zu einer entsprechenden Sulfonierung ausreicht.

20 Im Vergleich zu einem im wesentlichen horizontal gelagerten Drehrohr ist die Ausnutzung des Reaktionsraumes beim geneigten Reaktor um mehr als das Doppelte besser, da Füllungsgrade bis 60 % möglich sind. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die für den geneigten Reaktor typischen
25 Mischbewegungen, bei denen die radiale Gutbewegung durch Abrollen an der Reaktorwand durch eine Gutbewegung in axialer Richtung überlagert wird, die Homogenisierung der Reaktionsmischung fördern auf diese Weise die Reaktionszeit verkürzen und somit zur Energieeinsparung beitragen.

- 30 Ab Ausführungsbeispiel 11 wurde ein Reaktionsgefäß mit 2 Liter Fassungsvermögen benutzt, in das 300 g des jeweiligen Polymers eingebracht wurden.

Wie aus den Beispielen 37 bis 40 zu entnehmen ist, hat das Anlegen eines
35 Unterdrucks keinen unmittelbaren Einfluß auf die Koksausbeute und die

- 5 Porenstruktur des Kokes. Bei einem ausreichenden Unterdruck, d. h. bei einem Differenzdruck von wenigstens 50 mbar geht das Reaktionsprodukt jedoch eher in den rieselfähigen Zustand über, was sich insgesamt günstig hinsichtlich der Durchmischung des Reaktionsguts und der Verkürzung der Prozeßzeit auswirkt. Zu starke Unterdrücke, d. h. bei Differenzdrücken ab etwa 550 bis 700 mbar, führen zu Schwefelsäureverlusten infolge teilweiser Verdampfung und sind daher ebenfalls zu vermeiden.
- 10

Überraschenderweise hat sich weiterhin gezeigt, daß auch eine verdünnte Schwefelsäure einsetzbar ist. Insbesondere wurde festgestellt, daß Schwefelsäure mit einer Konzentration im Bereich von 54 bis 96 Gew.% H₂SO₄ keinen Einfluß auf die Koksausbeute sowie die Aktivatqualität hat, soweit die anderen Bedingungen gleich gehalten werden. Dies ist den Beispielen 20 bis 32 und Beispiel 42 zu entnehmen, wobei weiterhin festzustellen ist, daß bei Einsatz einer verdünnten Schwefelsäure eine Verlängerung der Sulfonierdauer erforderlich sein kann.

15

20

In den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 sind jeweils die Ergebnisse der Versuche zur Herstellung von Kugelaktivkohle aufgeführt.

Tabelle 1

Sulfonierung BEDINGUNGEN

Sulfonierungsbedingungen				Verkohung						Abkürzung			
Styrol-Rohstoff		H2SO4 : Copolymer		*Diff. zu Umgebungsdruck (bar)				Verkohung		Abkürzung			
Bsp.	% DVB	Struktur	Massenanteils- verhältnis	Sulfonier- Temperatur [°C]	Unterdruk [bar]	Aufheizung [K/min]	Haltezeit [min]	Temperatur [°C]	Aufheizung [K/min]	Haltezeit [min]	Spätkas [°C]	Abbrand [%]	
1	100	makroporös	4:1	200		200	90	750	50	5	N2	960	62,8
2	100	makroporös	3:1	200		200	90	750	50	5	N2	960	57,8
3	100	makroporös	2:1	200		200	90	750	50	5	N2	960	50,3
4	100	makroporös	4:1	200		200	30	750	50	5	N2	960	72,7
5	100	makroporös	1:1	200		200	30	750	50	5	N2	960	65,3
6	8	gelförmig	2:1	200		200	90	750	50	5	N2	960	54,9
7	8	gelförmig	2:1	200		200	30	750	50	5	N2	960	60,2
8	8	gelförmig	2:1	200		200	15	750	50	5	N2	960	60,4
9	100	makroporös	2:1	200		15	18	750	50	5	N2	960	59,7
10	100	makroporös	2:1	200		200	30	750	50	5	N2	960	57,5
11	8	gelförmig	2:1	208		17	10	750	20	5	N2	880	41,7
12	8	gelförmig	1,9:1	210		16	10	750	20	5	N2	900	50,3
13	8	gelförmig	1,8:1	212		16	10	750	20	5	N2	920	57,5
14	8	gelförmig	1,7:1	218		16	10	750	20	5	N2	940	65,9
15	8	gelförmig	1,5:1	218		17	10	750	20	5	N2	-	-
16	7,5	gelförmig	1,3:1	218		10	0	750	20	5	N2	-	-
17	7,5	gelförmig	1:1	215		9,5	0	750	20	5	N2	-	-
18	8	gelförmig	0,5:1	gestuft				gestuft			-	-	-
19	8	gelförmig	0,1:1	gestuft				gestuft	100% versintert		-	-	-
20	8	gelförmig	2:1	240		11	16	750	20	5	N2	960	30,7
21	7,5	gelförmig	2:1	228		6,8	0	750	20	5	N2	880	37,7
22	7,5	gelförmig	2:1	211		8	35	750	20	5	N2	880	39,9
23	7,5	gelförmig	2:1	203		10	40	750	20	5	N2	880	40,2
24	7,5	gelförmig	2:1	196		7	0	750	20	5	N2	880	43,6
25	7,5	gelförmig	2:1	190		9	0	750	20	5	N2	880	39
26	8	gelförmig	2:1	199		6	33	750	20	5	N2	-	-
27	8	gelförmig	2:1	235		10,5	41	750	20	5	N2	880	40,7
28	8	gelförmig	2:1	263		11	40	750	20	5	N2	880	34,7

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Sulfonierung BEDINGUNGEN

Sulfonierungsbedingungen					Verfärbung							Aktivierung		
Styrol-Rohstoff		H2SO4-Copolymer		*Diff. zu Umgebungsdruck (bar)										
Bsp.	% DVB	Struktur	Masseinsatzverhältnis	Sulfonier-Temperatur (°C)	Unterdruck (bar)	Aufheizung (K/min)	Haltezeit (min)	Temperatur (°C)	Aufheizung (K/min)	Haltezeit (min)	Spülgas	Temperatur (°C)	Abbrand (%)	
29	8	gelförmig	2:1	279		11	39	750	20	5	N2	880	31	
30	8	gelförmig	2:1	288		8,5	4	750	20	5	N2	880	40,9	
31	8	gelförmig	2:1	258		9	4	750	50	5	N2	880	40,7	
32	8	gelförmig	2:1	238		21	14	750	50	5	N2	960	35,9	
33	7,5	gelförmig	2:1	198		10	0	140	6,8 bis 140°C	0				
								185	4,5 bis 185°C	25				
								200	1,5 bis 200°C	0				
								750	20 bis 750°C	5	N2	960	45,7	
34	8	gelförmig	2:1	208		10	0	140	6,8 bis 140°C	0				
								185	4,5 bis 185°C	25				
								200	1,5 bis 200°C	0				
								750	20 bis 750°C	5	N2	960	47,2	
45	100	makroporös	2:1	230		10	0	250	10 bis 250°C	30				
								330	5 bis 330°C	0				
								750	50 bis 750°C	5	N2	960	54,1	
35	7,5	gelförmig	2:1	220		6	25	750	20	5	N2	880	41,3	
36	8	gelförmig	2:1	220		6	25	750	20		N2	880	41,3	
37	7,5	gelförmig	1,6:1	212	0,1	9	0	750	20	5	N2	880	38,8	
38	7,5	gelförmig	1,6:1	212	0,2	9	0	750	20	5	N2	880	36,7	
39	7,5	gelförmig	1,6:1	212	0,4	9	0	750	20	5	N2	880	37,7	
40	7,5	gelförmig	1,6:1	212	0,7	9	0	750	20	5	N2	880	38,6	
41	4	gelförmig	1,6:1	212	0,5	9	0	750	20	5	N2	880	43,6	
42	8	gelförmig	3,5:1	233	0,04	5,5	34	750	50	5	N2	960	35	
43	8	gelförmig	2,5:1	227	0,04	7,7	34	750	50	5	N2	960	48,6	
44	8	gelförmig	2,5:1	218	gestuft	5,9	55	750	50	5	N2	960	44,8	

Tabelle 2
Sulfonierungsergebnisse

Kokseigenschaften										Aktivkohleeigenschaften				
Beisp.	Koksansatz					Aktivkohle								
	bes. Polymer (%)	Pgas [mmHg]	Vma (mm ³ /g)	Vme (mm ³ /g)	Vmi (mm ³ /g)	bes. Polymer (%)	Füllgewicht (g/cm ³)	Dichte des Gases (g/cm ³)	Vma (mm ³ /g)	Vme (mm ³ /g)	Vmi (mm ³ /g)	BET [m ² /g]	BETvol (m ³ /cm ³)	
1	86,0	413	143	111	159	32,0	0,370	0,516	1484	524	685	1969	729	
2	88,5	359	29	172	159	37,4	0,418	0,646	1093	161	663	1912	799	
3	89,0	258	12	129	118	44,2	0,511	0,843	737	29	522	1589	812	
4	87,7	401	142	118	141	23,9	0,329	0,432	1901	881	682	1965	646	
5	65,7	324	31	146	147	22,8	0,261	0,619	1170	70	700	1931	504	
6	96,1	163	40	19	104	43,4	0,500	0,882	677	31	600	1762	881	
7	94,9	188	47	16	125	37,8	0,481	0,791	805	65	666	1897	912	
8	79,2	191	60	12	119	31,4	0,391	0,871	689	68	546	1603	627	
9	89,8	269	9	148	113	36,2	0,428	0,666	1050	31	322	1868	800	
10	89,1	285	18	124	143	37,9	0,448	0,705	980	41	258	1848	828	
11	95,1	174	13	10	151	55,4	0,636	1,040	478	15	434	1276	812	
12	97,0	187	17	11	159	48,2	0,380	0,949	580	5	528	1475	856	
13	96,0	168	10	7	151	40,8	0,538	0,888	635	9	574	1631	877	
14	95,6	162	7	14	141	32,6	0,498	0,818	763	11	631	1748	871	
15	95,3	159	7	7	145									
16	90,0	167	4	10	153									
17	76,8	190	9	13	168									
18	39,3	228	40	13	176									
19	15,1	273	64	23	187									
20	101,8	150	4	8	138	70,5	0,720	1,175	348	3	327	850	612	
21	95,7	166	0,5	8,6	157	59,6	0,674	1,076	447	8	413	1182	797	
22	94,3	172	4	8	160	56,7	0,650	1,049	466	6	34	1235	803	
23	92,4	156	6	9	141	55,3	0,655	1,062	453	10	412	1220	799	
24	102,2	156	9	9	138	57,7	0,601	1,027	486	11	439	1219	733	
25	95,8	163	11	23	128	58,5	0,631	1,046	500	11	454	1204	760	
26	98,2	175	23	9	144									
27	92,7	152	2	9	141									
28	92,5	146	8	13	125									
29	94,2	152	3	8	140									
30	77,5	147	8	15	124									
31	85,6	138	6	16	116									
32	92,7	124	11	17	97									

Tabelle 2
Fortsetzung

Kokseigenschaften					Aktivkohleeigenschaften											
Bez.	Koksanzf.		Rugas [mm ² /g]	V _{un} [mm ³ /g]	V _{me} [mm ³ /g]	V _{ni} [mm ³ /g]	Aktivkohle		Füll- güte (g/cm ³)	Porosität (g/cm ³)	Rugas [mm ² /g]	V _{un} [mm ³ /g]	V _{me} [mm ³ /g]	V _{ni} [mm ³ /g]	BEI [mm ² /g]	BEI vol (auf Cu ²)
	bes. Polymer (%)	bes. Polymer (%)														
33	96,9		159	4	11	144			0,602	0,966	556	9	51	496	1277	769
34	95,4		163	11	12	140			0,591	0,964	558	12	46	500	1372	811
45	89,7		254	9	51	195			0,501	0,818	760	28	146	585	1523	763
35	95,6		147	3	7	137			0,656	1,056	457	8	30	419	1209	793
36	96,6		168	10	11	147			0,642	1,031	487	15	31	442	1224	786
37	93,6		176	8	11	157										
38	92,6		167	10	12	145										
39	95,8		159	6	10	143										
40	93,6		169	13	10	146										
41	96		170	12	14	144										
42	101,2		131	8	25	98										
43	98,3		119	9	18	92										
44	88,3		152	0,6	10	141										

5

Da die Vernetzung der eingesetzten Styrol-Divinylbenzol-Polymere von Ihrem Vernetzungsgrad und somit von Ihrem Divinylbenzol-Gehalt abhängt, wurden weitere Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses des Vernetzungsgrades in Bezug auf die Eigenschaften des Verfahrensprodukts durchgeführt.

Als Beispiele wurden Styrol-Divinylbenzol-Copolymere mit einem Divinylbenzol-Gehalt von 2 und 4 Gew.% sowie ein sogenanntes monodisperses Styrol-Divinylbenzol-Polymer mit einem Divinylbenzol-Gehalt von etwa 8 %, das mit einem Quellmittel versetzt war, untersucht, wobei die Haltezeit der Sulfonierung, d. h. die Reaktionsdauer und das Massenverhältnis von Schwefelsäure zu Polymer variiert wurden.

Grundsätzlich ist dabei als Ergebnis festzustellen, daß der Divinylbenzol-Gehalt im Bereich zwischen 2 und 8 Ggew.% keinen signifikanten Einfluß auf die Aktivatqualität und Ausbeute besitzt. Sowohl über die Sulfonierdauer als auch über den Säureanteil kann gezielt die Porenstruktur verändert werden. Bei kurzen Sulfonierzeiten und vergleichsweise niedrigen Säure-Polymer-Verhältnissen werden bei Einsatz von gelförmigem Styrol-Divinylbenzol-Polymer mikroporöse Aktivante mit einem erhöhten Makroporenvolumen erhalten. Durch Änderung dieser beiden Steuergrößen des Prozesses lassen sich Aktivkohlen mit einer gewollt unterschiedlichen Makroporenstruktur, aber annähernder Übereinstimmung der BET-Oberfläche und folglich entsprechender Adsorptionskapazität erzeugen. Über die Makroporenstruktur läßt sich die Adsorptionsgeschwindigkeit steuern. Bei der Sulfonisierung von makroporösem Polymer, d. h. von Divinylbenzol-Polymer, kann insbesondere das Mesoporenvolumen der herzustellenden Kugelaktivkohle eingestellt werden. Dabei liefert eine kurze Haltezeit von etwa 20 Min. bei der Sulfonierung extrem mesoporenreiche Kokse und Aktivante bei gleicher BET-Oberfläche, während eine lange Haltezeit von etwa 90 Min. den Mesoporenanteil bis auf 1/3 senkt.

5

10 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kugelaktivkohle aus gelförmigen oder makroporösen Polymeren auf der Basis von Divinylbenzol- oder Styrol-Divinylbenzol-Polymeren mit folgenden Verfahrensschritten:

15

a) Sulfonierung des Polymers mit Schwefelsäure unter Agitation des Reaktionsguts bei einer Sulfonierungstemperatur von 200 bis 250 °C für eine Dauer von 20 bis 90 Minuten, wobei das als reine Stoffe berechnete Verhältnis von H₂SO₄:Polymer zu Beginn der Sulfonierung im Bereich von 1,4:1 bis 3:1 liegt und die Aufheizrate bis zum Erreichen der Sulfonierungstemperatur im Bereich von 5 bis 20 K/Min. liegt,

20

25

b) Abkühlen des sulfonierten Polymers auf eine Temperatur von < 50 °C und Pyrolysieren des sulfonierten Polymers durch Aufheizen des Produkts auf eine Temperatur von 250 °C mit einer Aufheizrate von 5 bis 15 K/Min. und 30 Min. Halten bei 250 °C, weiteres Aufheizen bis auf 330 °C mit einer Aufheizrate von 2 bis 10 K/Min. und anschließendem weiteren Aufheizen bis zu

30

35

- 5 einer Temperatur von 750 bis 900 °C mit einer
Aufheizrate von 50 K/Min. und Halten auf der
maximal erreichten Temperatur für 5 bis 10
Minuten.
- 10 2. Verfahren gemäß Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß in Schritt a) Schwefelsäure und Polymer zur Sulfonierung gemeinsam
 vorgelegt und auf Sulfonierungstemperatur aufgeheizt werden.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß in Schritt a) die Schwefelsäure zunächst vorgelegt, auf
 Sulfonierungstemperatur aufgeheizt und das zu sulfonierende Polymer
 nachfolgend zugegeben wird.
- 20 4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Sulfonierung für 20 bis 40 Minuten durchgeführt wird.
- 25 5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Sulfonierung unter Unterdruck erfolgt, insbesondere bei einer
 Druckdifferenz zur Umgebung von 50 bis 550 mbar.
- 30 6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die in Schritt a) eingesetzte Schwefelsäure eine Konzentration
 zwischen 54 und 96 % besitzt.
- 35 7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,

- 5 dadurch gekennzeichnet,
daß die Agitation des Reaktionsguts durch Bewegen, insbesondere Rotation
des Reaktionsbehälters erfolgt.
8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
10 dadurch gekennzeichnet,
daß die Pyrolyse in Schritt b) unter einer Stickstoffatmosphäre erfolgt.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß die Pyrolyse in Schritt b) unter einer aus Stickstoff und Wasserdampf
zusammengesetzten Atmosphäre erfolgt.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9,
20 dadurch gekennzeichnet,
daß die Atmosphäre bei der Pyrolyse in Schritt b) weiterhin CO₂ enthält.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/02295 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 31/10, 31/08, B01J 20/20 (74) Anwalt: PÖHLAU, Claus; Louis, Pöhlau, Lohrentz & Segeth, Postfach 30 55, 90014 Nürnberg (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/02209 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Juli 2000 (01.07.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) Angaben zur Priorität: 199 30 732.6 5. Juli 1999 (05.07.1999) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): HELSA-WERKE HELMUT SANDLER GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bayreuther Strasse 11, D-95482 Gefrees (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HESCHEL, Wolfgang [DE/DE]; Anton-Günther-Strasse 36, 09599 Freiberg (DE). MÜLLER, Dirk [DE/DE]; Doktor-Rudolf-Friedrichs-Strasse 33, 08141 Reinsdorf (DE). KEIBEL, Thorsten [DE/DE]; Gottersdorf 14, 95213 Münchberg (DE). KOLINKE, Marlen [DE/DE]; Ziolkowskistrasse 16, 09599 Freiberg (DE).
- Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 29. März 2001
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE CONTROLLED PRODUCTION OF SPHERICAL ACTIVATED CARBON

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GESTEUERTEN HERSTELLUNG VON KUGELAKTIVKOHLE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing spherical activated carbon from divinyl-benzene or styrene-divinyl-benzene polymer-based polymers in gel or macroporous form, by sulfonating the polymer with sulfuric acid and stirring the reaction material at a sulfonating temperature of 200 to 250 °C, for 20 to 90 minutes. The ratio H₂SO₄:polymer, calculated as pure substances, is 1.4:1 to 3:1 at the beginning of the sulfonation. The heating rate until the sulfonating temperature is reached is 5 to 20 K/min. The sulfonated polymer is then cooled to a temperature of < 50 °C and pyrolysed by heating the product to a temperature of 250 °C with a heating rate of 5 to 15 K/min. The temperature is maintained at 250 °C for 30 minutes. The product is then further heated to 330 °C with a heating rate of 2 to 10 K/min, and subsequently to a temperature of 750 to 900 °C with a heating rate of 50 K/min. The product is maintained at the maximum temperature for 5 to 10 minutes.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von Kugelaktivkohle aus gelförmigen oder makroporösen Polymeren auf der Basis von Divinylbenzol- oder Styrol-Divinylbenzol-Polymeren durch Sulfonierung des Polymers mit Schwefelsäure unter Agitation des Reaktionsguts bei einer Sulfonierungstemperatur von 200 bis 250 °C für eine Dauer von 20 bis 90 Minuten, wobei das als reine Stoffe berechnete Verhältnis von H₂SO₄:Polymer zu Beginn der Sulfonierung im Bereich von 1,4:1 bis 3:1 liegt und die Aufheizrate bis zum Erreichen der Sulfonierungstemperatur im Bereich von 5 bis 20 K/Min. liegt und Abkühlen des sulfonierten Polymers auf eine Temperatur von < 50 °C und Pyrolysieren des sulfonierten Polymers durch Aufheizen des Produkts auf eine Temperatur von 250 °C mit einer Aufheizrate von 5 bis 15 K/Min. und 30 Min. Halten bei 250 °C, weiteres Aufheizen bis auf 330 °C mit einer Aufheizrate von 2 bis 10 K/Min. und anschließendem weiteren Aufheizen bis zu einer Temperatur von 750 bis 900 °C mit einer Aufheizrate von 50 K/Min. und Halten auf der maximal erreichten Temperatur für 5 bis 10 Minuten.

WO 01/02295 A3

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B31/10 C01B31/08 B01J20/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 28234 A (HELSA WERKE HELMUT SANDLER GMBH) 10 June 1999 (1999-06-10) cited in the application the whole document ---	1-10
A	EP 0 814 056 A (BLUECHER GMBH) 29 December 1997 (1997-12-29) the whole document ---	1-10
A	WO 96 21616 A (BLUECHER HASSO VON ;RUITER ERNEST DE (DE)) 18 July 1996 (1996-07-18) cited in the application the whole document ---	1-10
A	FR 2 687 941 A (BLUECHER HASSO VON ;RUITER ERNEST DE (DE)) 3 September 1993 (1993-09-03) the whole document ---	1,9,10
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 November 2000

Date of mailing of the international search report

21/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 280 898 A (BLUECHER HASSO VON ;RUITER ERNEST DE (DE)) 15 February 1995 (1995-02-15) the whole document ---	1,9,10
A	EP 0 326 271 A (ROHM & HAAS) 2 August 1989 (1989-08-02) cited in the application the whole document ---	1,8-10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199745 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1997-488132 XP002099118 & RU 2 077 479 C (EKOFOR STOCK CO), 20 April 1997 (1997-04-20) abstract ---	1,9
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; ARTYUSHENKO, V. V. ET AL: "Activation of a styrene-divinylbenzene copolymer in a fluidized bed" retrieved from STN Database accession no. 110:76950 CA XP002040969 abstract & KHIM. TEKHNOL. (KIEV) (1988), (6), 45-51 , ' 1988, ---	1,9
A	FR 2 322 876 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 1 April 1977 (1977-04-01) the whole document ---	1
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MURAKAMI, YOSHIKI ET AL: "Granular activated carbon" retrieved from STN Database accession no. 89:181873 CA XP002040874 abstract & JP 53 050088 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD., JAPAN) 8 May 1978 (1978-05-08) ---	1
	--- -/--	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; OKIDO, SADA O ET AL: "Carbonization of synthetic resin" retrieved from STN Database accession no. 107:239318 CA XP002040873 abstract & JP 62 197308 A (JAPAN ORGANO CO., LTD., JAPAN;KURARAY CHEMICAL CO., LTD.) 1 September 1987 (1987-09-01) -----</p>	1,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/02209

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9928234	A	10-06-1999	DE 19752593 A AU 1750699 A EP 1036034 A	01-07-1999 16-06-1999 20-09-2000
EP 0814056	A	29-12-1997	DE 19625069 A JP 10072208 A US 5977016 A	02-01-1998 17-03-1998 02-11-1999
WO 9621616	A	18-07-1996	DE 19600237 A EP 0802882 A JP 11501606 T	18-07-1996 29-10-1997 09-02-1999
FR 2687941	A	03-09-1993	CA 2090649 A,C DE 4304026 A GB 2265143 A,B IT 1264353 B JP 2626956 B JP 6092615 A KR 125587 B	29-08-1993 02-09-1993 22-09-1993 23-09-1996 02-07-1997 05-04-1994 11-04-1998
GB 2280898	A	15-02-1995	CA 2128979 A FR 2708922 A IT MI941575 A,B JP 7165407 A	13-02-1995 17-02-1995 13-02-1995 27-06-1995
EP 0326271	A	02-08-1989	US 4839331 A AU 2879489 A CA 1332167 A CN 1035119 A,B DE 68901464 D JP 1308817 A JP 2907288 B NZ 227721 A US 4957897 A US 5104530 A US 5094754 A	13-06-1989 03-08-1989 27-09-1994 30-08-1989 17-06-1992 13-12-1989 21-06-1999 27-08-1991 18-09-1990 14-04-1992 10-03-1992
RU 2077479	C	20-04-1997	NONE	
FR 2322876	A	01-04-1977	JP 52030799 A DE 2639852 A GB 1525420 A NL 7609893 A	08-03-1977 17-03-1977 20-09-1978 08-03-1977
JP 53050088	A	08-05-1978	NONE	
JP 62197308	A	01-09-1987	JP 1857108 C JP 5069768 B	07-07-1994 01-10-1993

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B31/10 C01B31/08 B01J20/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 28234 A (HELSA WERKE HELMUT SANDLER GMBH) 10. Juni 1999 (1999-06-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-10
A	EP 0 814 056 A (BLUECHER GMBH) 29. Dezember 1997 (1997-12-29) das ganze Dokument ---	1-10
A	WO 96 21616 A (BLUECHER HASSO VON ;RUITER ERNEST DE (DE)) 18. Juli 1996 (1996-07-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-10
A	FR 2 687 941 A (BLUECHER HASSO VON ;RUITER ERNEST DE (DE)) 3. September 1993 (1993-09-03) das ganze Dokument ---	1,9,10
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 280 898 A (BLUECHER HASSO VON ;RUITER ERNEST DE (DE)) 15. Februar 1995 (1995-02-15) das ganze Dokument ---	1,9,10
A	EP 0 326 271 A (ROHM & HAAS) 2. August 1989 (1989-08-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,8-10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199745 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1997-488132 XP002099118 & RU 2 077 479 C (EKO FOR STOCK CO), 20. April 1997 (1997-04-20) Zusammenfassung ---	1,9
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; ARTYUSHENKO, V. V. ET AL: "Activation of a styrene-divinylbenzene copolymer in a fluidized bed" retrieved from STN Database accession no. 110:76950 CA XP002040969 Zusammenfassung & KHIM. TEKHNOL. (KIEV) (1988), (6), 45-51 , ' 1988, ---	1,9
A	FR 2 322 876 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 1. April 1977 (1977-04-01) das ganze Dokument ---	1
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MURAKAMI, YOSHIKI ET AL: "Granular activated carbon" retrieved from STN Database accession no. 89:181873 CA XP002040874 Zusammenfassung & JP 53 050088 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD., JAPAN) 8. Mai 1978 (1978-05-08) ---	1

	-/--	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; OKIDO, SADA0 ET AL: "Carbonization of synthetic resin" retrieved from STN Database accession no. 107:239318 CA XP002040873 Zusammenfassung & JP 62 197308 A (JAPAN ORGANO CO., LTD., JAPAN;KURARAY CHEMICAL CO., LTD.) 1. September 1987 (1987-09-01) -----</p>	1,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/DE 00/02209

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9928234 A	10-06-1999	DE 19752593 A AU 1750699 A EP 1036034 A	01-07-1999 16-06-1999 20-09-2000
EP 0814056 A	29-12-1997	DE 19625069 A JP 10072208 A US 5977016 A	02-01-1998 17-03-1998 02-11-1999
WO 9621616 A	18-07-1996	DE 19600237 A EP 0802882 A JP 11501606 T	18-07-1996 29-10-1997 09-02-1999
FR 2687941 A	03-09-1993	CA 2090649 A,C DE 4304026 A GB 2265143 A,B IT 1264353 B JP 2626956 B JP 6092615 A KR 125587 B	29-08-1993 02-09-1993 22-09-1993 23-09-1996 02-07-1997 05-04-1994 11-04-1998
GB 2280898 A	15-02-1995	CA 2128979 A FR 2708922 A IT MI941575 A,B JP 7165407 A	13-02-1995 17-02-1995 13-02-1995 27-06-1995
EP 0326271 A	02-08-1989	US 4839331 A AU 2879489 A CA 1332167 A CN 1035119 A,B DE 68901464 D JP 1308817 A JP 2907288 B NZ 227721 A US 4957897 A US 5104530 A US 5094754 A	13-06-1989 03-08-1989 27-09-1994 30-08-1989 17-06-1992 13-12-1989 21-06-1999 27-08-1991 18-09-1990 14-04-1992 10-03-1992
RU 2077479 C	20-04-1997	KEINE	
FR 2322876 A	01-04-1977	JP 52030799 A DE 2639852 A GB 1525420 A NL 7609893 A	08-03-1977 17-03-1977 20-09-1978 08-03-1977
JP 53050088 A	08-05-1978	KEINE	
JP 62197308 A	01-09-1987	JP 1857108 C JP 5069768 B	07-07-1994 01-10-1993

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ ~~SKewed/SLANTED IMAGES~~
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.